

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**QUÍMICA COM ATRIBUIÇÃO TECNOLÓGICA**

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ZINCO E  
CHUMBO EM QAV E NAFTA POR ETAAS-GF EMPREGANDO REVESTIMENTO  
DE MODIFICADORES DE MATRIZ.**

**NIVEA CRISTINA FERNANDES DIONYSIO**

**Rio de Janeiro**

**Junho – 2012**

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE  
ZINCO E CHUMBO EM QAV E NAFTA POR ETAAS-GF  
EMPREGANDO REVESTIMENTO DE MODIFICADORES DE MATRIZ**

**NIVEA CRISTINA FERNANDES DIONYSIO**

**Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química  
da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte das exigências à  
obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas, sob a  
orientação de Nilce Carbonel Campos da Rocha e co-orientação de Rodolfo  
Lorençatto.**

**Rio de Janeiro**

**Junho – 2012**

## **AGRADECIMENTOS**

Acredito que algo só é possível se for feito com amor, dedicação e força de espírito. Essas forças nos vêm de muitas fontes. Dedico a elas esse trabalho.

A Deus, “o amor que o Senhor tem por mim é muito mais que o meu...”.

Aos meus pais por toda ajuda ao longo do trabalho. Seu apoio me fez acreditar nas possibilidades positivas. Seu amor sempre me ensinou e sempre me ensinará.

À minha madrinha que sempre me incentivou a nunca desistir por mais difícil que seja a empreitada. Suas energias positivas estão guardadas no meu coração.

À minha orientadora Professora Nilce Carbonel Campos da Rocha que me incentivou a chegar até aqui. Obrigada pela confiança e oportunidade.

Ao Rodolfo Lorençatto por ter sido meu co-orientador, sempre me apoiando e me incentivando e ouvindo meus desabafos. Muito Obrigada.

Ao Humberto Brevilato por ter permitido que eu realizasse parte do meu projeto final no laboratório QUALITYLAB, auxiliando-me sempre que possível.

À Camille Chaves que ouvi minhas queixas e minhas inúmeras reclamações ao longo da realização desse projeto final.

Aos meus companheiros do laboratório QUALITYLAB que estiveram presentes em todos os momentos, compartilhando alegrias e angústias.

Às minhas grandes amigas: Michelle, Paula, Elisa, Danielle, Kamilla, Marcelle e Nathali que sempre me apoiaram ao longo desta longa caminhada, para que eu não desistisse por mais que fosse difícil continuar. Obrigada amigas!!

Enfim, a todos aqueles que de algum modo estão nas entrelinhas dessa pesquisa, que fizeram ou fazem parte da minha vida, registro o meu eterno agradecimento pela compreensão e pelo amor dedicado.

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.

As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”

(Chico Xavier)

## RESUMO

### PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ZINCO E CHUMBO EM QAV E NAFTA POR ETAAS-GF EMPREGANDO REVESTIMENTO DE MODIFICADORES DE MATRIZ.

ALUNA: Nivea Cristina Fernandes Dionysio

ORIENTADORA: Nilce Carbonel Campos da Rocha – DQA-Instituto de Química-UFRJ

CO-ORIENTADOR: Rodolfo Lorençatto – Mestrando – IQ/UFRJ

A determinação de metais como Pb e Zn em derivados leves é importante para o monitoramento da qualidade destes materiais, pois estes metais podem ocasionar queima irregular de combustíveis em condições críticas, envenenamento de catalisadores durante processos de craqueamento catalítico. As concentrações de Pb e Zn esperadas para que estas ocorrências tornem-se expressivas podem ser facilmente detectadas empregando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica com Forno de Grafite (ETAAS-GF), que apresenta vantagens como baixo volume de amostra necessária para as análises (20µL em média, por injeção) e limites de detecção na ordem de 0,1 a 1 µg/Kg. As análises por ETAAS-FG incluem, em sua maioria, o uso de modificadores de matriz, que auxiliam no processo de retenção do analito durante a etapa de pirólise, sem comprometer a etapa de atomização do analito.

A utilização de revestimento de modificador de matriz é vantajosa para a rotina de um laboratório, pois uma vez realizada a impregnação do forno de grafite, varias análises podem ser feitas sem perda significativa de sensibilidade, resultando em análises mais rápidas do que o método convencional por co-injeção. Além disso, a contaminação da própria solução de modificador de matriz pode ser evitada, já que sucessivos ciclos de queimas para consolidação do modificador permitem remoção do analito pré-existente.

O objetivo principal deste projeto de pesquisa é otimizar uma metodologia analítica para análise de Pb e Zn em derivados leves de petróleo (QAV e Nafta) utilizando a técnica de ETAAS-FG empregando revestimento de Pd e W.

A otimização das condições experimentais foi feita empregando um planejamento fatorial completo a dois níveis, com o objetivo de verificar a importância das variáveis, assim como possíveis interações entre elas. Massa total revestimento de modificador de matriz e as temperaturas de pirólise e atomização foram as variáveis estudadas.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

PET - Politereftalato de Etileno

QAV - Querosene de Aviação

ETAAS-FG - Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica

STPF - *Stabilized Temperature Platform Furnace*

THGA - Atomizador de grafite com plataforma e aquecimento transversal

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1	Petróleo e seu refino .....	2
2.2	Derivados Leves de Petróleo .....	2
2.2.1	Nafta.....	3
2.2.2	Querosene de Aviação (QAV) .....	3
2.3	Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica (ETAAS-FG) .....	4
2.4	Modificadores Químicos .....	5
2.5	Planejamento de Experimentos .....	6
3.	OBJETIVOS.....	8
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
4.1	Reagentes.....	8
4.2	Equipamentos .....	8
4.3	Revestimentos dos THGA fornos de grafites com os modificadores de matriz permanentes.....	9
4.4	Preparo dos padrões organometálicos de 1,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para o estudo de Zn e 15 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para o estudo de Pb.....	9
4.5	Preparo do padrão organometálico de 25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para construção da curva de calibração pra determinação de Pb.....	10
4.6	Preparo do padrão organometálico de 2,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para construção da curva de calibração pra determinação de Zn .....	10
4.7	Planejamento Fatorial para determinação de Zn .....	11
4.8	Planejamento Fatorial para determinação de Pb.....	12
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	
5.1	Experimentos dos Planejamentos Fatoriais para determinação de Pb e Zn.....	14
5.2	Fíguas de mérito para Pb .....	27
5.3	Fíguas de mérito para Zn .....	28
5.4	Testes das condições escolhidas em amostras de Nafta e QAV.....	29
6.	CONCLUSÃO.....	30
7.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	31

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Superfície de resposta dos experimentos de Pb para o % RSD – 250 µg de modificador.....	16
Figura 2 – Superfície de resposta dos experimentos de Pb para o % RSD – 500 µg de modificador .....	17
Figura 3 – Superfície de resposta dos experimentos de Zn para o % RSD – 250 µg de modificador.....	17
Figura 4 – Superfície de resposta dos experimentos de Zn para o % RSD – 500 µg de modificador.....	18
Figura 5- Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Pb para %RSD.....	21
Figura 6- Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Zn para %RSD.....	21
Figura 7- Superfície de resposta da massa característica para Pb – 250 µg de modificador.....	22
Figura 8 – Superfície de resposta da massa característica para Pb – 500 µg de modificador.....	22
Figura 9 – Superfície de resposta da massa característica para Zn – 250 µg de modificador.....	23
Figura 10 – Superfície de resposta da massa característica para Zn – 500 µg de modificador.....	23



Figura 11 - Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Pb para massa característica.....	26
---	----

Figura 12 - Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Zn para massa característica.....	26
---	----

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Programa de tratamento de plataforma para a impregnação dos fornos de grafite com os modificadores permanentes.....	9
Tabela 2 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Zn.....	11
Tabela 3 – Programa de pirólise e atomização recomendado pelo <i>cookbook</i> do equipamento para determinação de Zn:.....	11
Tabela 4 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Pb.....	12
Tabela 5 – Programa de pirólise e atomização recomendado pelo <i>cookbook</i> do equipamento para determinação de Pb.....	13
Tabela 6 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Pb com as respostas para % RSD, massa característica e magnitude do sinal.....	14
Tabela 7 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Zn com as respostas para % RSD, massa característica e magnitude do sinal.....	15
Tabela 8 – Tabela de efeitos gerados pelo <i>software</i> para % RSD – Pb.....	18
Tabela 9 – Tabela de efeitos gerados pelo <i>software</i> para % RSD – Zn .....	18
Tabela 10 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para % RSD – Pb.....	20
Tabela 11 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para % RSD – Zn.....	20
Tabela 12 – Tabela de efeitos das variáveis e de suas interações para massa característica - Pb.....	24

Tabela 13 – Tabela de efeitos das variáveis e de suas interações para massa característica - Zn.....	24
Tabela 14 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para massa característica - Pb.....	25
Tabela 15 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para massa característica - Zn.....	25
Tabela 16 – Figuras de mérito do método de determinação de Pb.....	27
Tabela 17 – Figuras de mérito do método de determinação de Zn.....	28
Tabela 18 – Concentrações de Pb e Zn encontradas nas amostras de Nafta e QAV.....	29

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1: Massa característica ( $m_0$ )..... 15

Equação 2 – Polinômio de primeira ordem gerado pelo modelo ..... 19

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Esse óleo de origem fóssil, que levou milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, se tornou a principal fonte de energia do mundo moderno.

Os derivados leves do petróleo são importantes para a indústria petroquímica, pois estes possuem um alto valor agregado se comparado ao óleo cru. Entre os derivados leves, a nafta e o querosene foram os alvos de estudo deste projeto de pesquisa, pois estes derivados são os que possuem maior dificuldade em serem analisados, principalmente para análises de Pb e Zn. Geralmente, os metais presentes no QAV e na nafta, como zinco e chumbo, se encontram em baixas concentrações, o que inviabiliza o uso de algumas técnicas para a sua determinação. Por este motivo, a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica com Forno de Grafite (ETAAS-FG) foi considerada para este trabalho.

Atualmente, a metodologia empregada no laboratório para a determinação de zinco e chumbo em NAFTA e QAV utilizando modificadores de matriz permanentes tem apresentado bons resultados para a determinação destes elementos, no entanto, foi verificado que havia a possibilidade de melhorar essa metodologia, conferindo mais sensibilidade e precisão ao sistema de determinação desses analitos. Para isso, foi necessária a realização de um planejamento de experimentos.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 O Petróleo e seu refino**

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio, além de outros metais, ametais e metalóides. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem, além do local de deposição da matéria orgânica.

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o óleo bruto para a obtenção desses derivados, que passam a ter grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Essas frações são então processadas através de uma série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos rentáveis. (NEIVA, 1983)

### **2.2 Derivados Leves do Petróleo**

Sabe-se que os derivados mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, saem pelo topo e são condensados em trocadores de calor fora da torre, sendo eles os vapores de nafta leve, GLP, o óleo diesel e o querosene.

As frações mais pesadas, que podem não ser vaporizadas na coluna, são retiradas no fundo da coluna, sob a forma de asfaltos ou cru reduzido, e serão separadas mais adiante na destilação a vácuo, pois desses resíduos ainda podem ser retiradas frações importantes.

### **2.2.1 Nafta**

A Nafta, de forma similar à gasolina, é o derivado de petróleo formado pela mistura de hidrocarbonetos cuja faixa de ebulição varia de 30 a 220° C.

A Nafta pode ser utilizada como insumo na indústria petroquímica para a fabricação de plásticos, borrachas e garrafas tipo PET. No Brasil, com o grande desenvolvimento da indústria petroquímica a demanda por este produto aumentou consideravelmente nas últimas décadas.

A nafta petroquímica deve possuir os seguintes requisitos de qualidade para ser utilizada como insumo em centrais petroquímicas:

- Possuir níveis baixíssimos de contaminantes;
- Deve possuir grande quantidade de cadeias lineares de hidrocarbonetos;
- Não ser corrosiva;
- Ser estável quimicamente (não se degradar com facilidade).

A Nafta também pode ser usada como carga para o processo de Reforma Catalítica para a obtenção de gasolina de alta octanagem.

A determinação de metais, principalmente zinco e chumbo, em nafta é importante para vários processos de craqueamento catalítico, uma vez que a nafta é a carga da maioria desses processos. Sabe-se que esses metais se ligam irreversivelmente ou se depositam nos poros dos catalisadores utilizados no processo de craqueamento, envenenando-os e inativando-os (REYES, 2005).

### **2.2.2 Querosene de Aviação (QAV)**

O QAV é um derivado de petróleo obtido a partir do querosene comum, o qual possui faixa de ebulição compreendida entre 150 e 270°, com predominância de hidrocarbonetos de 9 a 13 átomos de carbono. O querosene produzido na destilação atmosférica é hidrotratado, melhorando a sua qualidade, podendo ser utilizado em turbinas aeronáuticas, por isso se dá o nome de Querosene de Aviação.

O QAV utilizado em turbinas aeronáuticas, deve atender as seguintes exigências de qualidade:

- Deve proporcionar máxima autonomia de vôo;

- Produzir uma chama cujos efeitos de radiação e de fuligem não sejam danosos a câmara de combustão;
- Ser facilmente atomizável;
- Deve ser quimicamente estável e proporcionar queima limpa;
- Deve ter a capacidade de escoar facilmente em baixas temperaturas;
- Proporcionar partidas rápidas e seguras;
- Ter a mínima tendência para produzir gomas, resíduos e depósitos em geral;
- Não ser corrosivo aos metais constituintes da turbina;
- Ter a mínima tendência a solubilizar a água;
- Apresentar manuseio seguro. (PETROBRÁS, 2008)

O QAV tem um alto padrão de qualidade, que inclui o controle da concentração de metais. Altos teores de determinados elementos podem causar danos severos aos motores das aeronaves, já que esses metais tenderão a se depositar na câmara de combustão favorecendo a ocorrência de acidentes, além de não permitir uma queima limpa, provocando danos ao meio ambiente. (PAVAGEAU, 2004)

### **2.3 Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica (ETAAS-FG)**

A Absorção Atômica parece ser, à primeira vista, uma técnica bastante simples se comparada com outras técnicas de espectrometria atômica. Ainda hoje, após 45 anos da primeira publicação, é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de baixas concentrações de elementos, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo (FA). Além disso, a utilização de diferentes formas de atomização (chama, atomização eletrotérmica, etc.), permite a especiação e a amostragem sólida ou suspensão (“slurry”) (WELZ, 1999).

A técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), apesar de ser geralmente monoelementar, é adequada para a determinação de baixas concentrações de metais, apresentando alta sensibilidade, uma vez que a alíquota da amostra colocada dentro do forno de grafite é atomizada em um curto período de tempo, e o tempo de residência média dos átomos no caminho óptico é elevado (1 segundo ou mais) (L’VOV, 1984). Os tubos de grafite revestidos piroliticamente com plataforma e aquecimento



transversal, a correção de fundo baseada no efeito Zeeman e os detectores com resposta rápida para registro dos sinais transientes foram algumas das importantes contribuições ocorridas ao longo do processo de desenvolvimento dessa técnica. Essas inovações instrumentais e outras experimentais foram consolidadas por Walter Slavin e colaboradores em 1981 (SLAVIN, 1981), resultando no conceito das condições STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*). As condições STPF são um conjunto de requisitos instrumentais e operacionais que asseguram uma condição analítica adequada, permitindo obter métodos mais sensíveis e com mínima interferência utilizando a ETAAS-FG.

A grande quantidade de métodos analíticos bem estabelecidos, a facilidade de operação do equipamento e o alto grau de automação dos espectrômetros modernos também contribuíram para a aceitação da técnica. (ERICKSON, 2000)

Além disso, a técnica apresenta boa seletividade, requer pequenos volumes de amostra e possui limites de detecção, para a maioria dos elementos, em concentrações da ordem de ng L<sup>-1</sup> e µg L<sup>-1</sup>. Apesar das vantagens que a ETAAS fornece, a etapa de atomização para a maior parte dos elementos só é alcançada a temperaturas que variam de 2700 a 3000 °C, sendo necessária uma potência elétrica por volta de 2 KW, o que resulta num alto consumo de energia elétrica.

Os modificadores químicos têm grande influência nas análises realizadas por ETAAS para matrizes orgânicas, uma vez que, estes reduzem os efeitos da matriz (TSALEV, 1992).

## **2.4 Modificadores Químicos**

O modificador químico converte o analito em uma forma menos volátil, permitindo maiores temperaturas de pirólise (etapa na qual ocorre a eliminação da matriz sem vaporizar o elemento a ser analisado), separando o analito da matriz e de possíveis interferentes (MORENO, 2001).

Os modificadores podem ser pipetados para dentro do tubo de grafite antes de cada ciclo de leitura (modificadores convencionais) ou podem ser depositados termicamente formando uma camada na parede do tubo ou plataforma de grafite (modificadores permanentes), que, neste caso, não se faz necessária a sua adição a cada ciclo.

O uso de modificadores permanentes foi proposto por Shuttler (TSALEV, 2000). O procedimento para a modificação permanente por deposição térmica consiste em introduzir

alíquotas da solução do modificador químico na plataforma de grafite e, após, aplicar gradualmente um programa de aquecimento, depositando assim o modificador na superfície da plataforma. Durante este tratamento, as impurezas voláteis da solução do modificador são eliminadas. Os elementos do grupo da platina (com exceção do ósmio) são comumente utilizados como modificadores permanentes.

Com relação ao modificador químico convencional, o permanente apresenta algumas vantagens como (FROES, 2006):

- Fácil e rápida obtenção da camada de modificador sobre a plataforma ou paredes do forno de grafite;
- Aumento da velocidade da análise, pois elimina o tempo de secagem do modificador e a etapa de pipetagem do mesmo;
- Não necessita ser um sal de elevada pureza, pois ocorre limpeza “in situ” durante a obtenção da camada, acarretando em um menor custo da análise;
- Atua como catalisador (para halogenetos, ácidos, alcoóis e outros sais) em matrizes complexas permitindo a análise de algumas matrizes diretamente sem nenhuma ou com mínima digestão prévia;
- Geralmente, aumenta consideravelmente a vida útil do forno.

## **2.5 Planejamento de Experimentos**

Dentro da indústria, em especial no desenvolvimento de produto, muitas vezes é necessário obter informações sobre produtos e processos empiricamente. Neste momento o trabalho das pessoas envolvidas com o problema assemelha-se ao de pesquisadores ou cientistas que precisam projetar experimentos, coletar dados e analisá-los. Experimentos são empregados para resolver problemas de fabricação, decidir entre diferentes processos de manufatura, diferentes conceitos de produto, entender a influência de determinados fatores e, além disso, esta tarefa torna-se cada vez mais importante na medida em que se intensifica a base tecnológica dos produtos e as exigências governamentais e de clientes.

Planejamentos de experimentos são formas estatisticamente programadas de uma série de atividades experimentais, com o objetivo de se obter informações sobre o sistema de estudo. Planejamento do tipo *screening* servem, como o próprio nome sugere, para visualizar as características do sistema, sob o ponto de vista qualitativo. Já os planejamentos de modelagem são empregados para se obter dados quantitativos para maximizar (ou minimizar)

a resposta de um sistema. Estes planejamentos de experimentos são, em geral, de fácil execução e interpretação.

É, portanto, uma técnica de extrema importância, pois seu emprego permite resultados mais confiáveis, economizando dinheiro e tempo, que são ativos fundamentais em tempos de concorrência acirrada. A sua aplicação no desenvolvimento de novas metodologias é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes pode levar a um projeto com desempenho superior, seja em termos de suas características funcionais como também em sua robustez. (ANDERSON, 1997)

O planejamento fatorial (tipo *screening*) é uma ferramenta estatística importante e simples, amplamente aplicável em ETAAS-GF (AMORIM, 2006). A observação dos efeitos de variáveis e interações entre elas é de extrema importância para entender os processos que são monitorados em um determinado sistema. Quando é empregada uma otimização univariada, não é possível detectar interações entre as variáveis estudadas.

Rotineiramente, em ETAAS-GF, é comum realizar a otimização univariada das temperaturas de pirólise e atomização, da seguinte forma: inicialmente, a fixação da temperatura de pirólise, variando-se somente a temperatura de atomização. Em seguida, depois de encontrar a melhor temperatura de atomização, a temperatura de pirólise é variada. Neste tipo de procedimento, alguns resultados e interpretações incompletas podem ocorrer, devido ao fato de que os efeitos de interação entre as variáveis não são explorados. Além do problema relatado anteriormente, o número de experimentos executados é geralmente maior se comparado com aqueles obtidos em um planejamento fatorial (PEREIRA-FILHO, 2002). Nesse planejamento, o número de experimentos a ser realizado é definido de acordo com número de fatores e níveis estabelecidos. Um fator consiste num parâmetro cuja influência na resposta deseja-se estudar, como ocorre na técnica de ETAAS-GF, em que as temperaturas de atomização e de pirólise, bem como o tipo e a massa de modificador, interferem na sensibilidade da detecção do analito. Para um planejamento fatorial a dois níveis, os níveis correspondem a valores diferentes escolhidos para cada fator e cada um desses níveis recebe como codificação qualitativa os sinais (-) e (+), sendo a variação dos fatores nesses níveis responsável pelo efeito de um fator sobre a resposta. São escolhidos dois valores, um mínimo e um máximo para cada variável, sendo tal escolha feita de acordo com conhecimentos anteriores ou condições sugeridas pelo fabricante do equipamento para o analito que se deseja determinar.

Caso o planejamento seja realizado com três fatores em dois níveis, ele é classificado como um planejamento fatorial completo  $2^3$ , sendo necessário um total de oito experimentos, com medições efetuadas normalmente em triplicata, para testar todas as possibilidades de combinações entre esses fatores.

### **3. OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo geral a otimização de uma metodologia analítica para determinação de chumbo e zinco em derivados leves de petróleo (QAV e Nafta) utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica empregando revestimento de modificadores de matriz (Pd e W)

### **4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **4.1 Reagentes**

- Xileno ACS 99% (Tedia)
- Padrão aquoso de paládio  $10 \text{ g. L}^{-1}$  (Perkin Elmer)
- Padrão aquoso de tungstênio  $1 \text{ g. L}^{-1}$  (Perkin Elmer)
- Água Milli-Q (MerckMillipore)
- Padrão organometálico multielementar  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Perkin Elmer)
- Argônio 99,9% (Linde Gases, RJ)
- Nafta
- QAV
- Bauxita

#### **4.2 Equipamentos e materiais**

- Atomizador de grafite com plataforma e aquecimento transversal (*THGA* forno de grafite) (Perkin Elmer)

- Espectrofotômetro *AAAnalyst* 600 com correção de fundo por efeito Zeeman (Perkin Elmer)
- *Autosampler* AS 800 (Perkin Elmer)
- Lâmpada de catodo oco – Zinco com comprimento de onda de 213,9 nm e 0,7 nm de abertura de fenda do monocromador (Perkin Elmer)
- Lâmpada de catodo oco – Chumbo com comprimento de onda de 283,3 nm e 0,7 nm de abertura de fenda do monocromador (Perkin Elmer)

### 4.3 Revestimento dos *THGA* fornos de grafite com os modificadores de matriz permanentes

Inicialmente, os 3 *THGA* fornos de grafite utilizados neste estudo foram revestidos permanentemente com Pd e W em matriz aquosa utilizando o programa de tratamento de plataforma recomendado pelo *cookbook* do Espectrofotômetro *AAAnalyst* 600 com correção de fundo por efeito Zeeman (tabela 1). Cada forno de grafite foi revestido com uma concentração diferente de Pd e W. No forno 1 foram realizadas 10 injeções de 50 uL de uma solução de 0,025% de Pd e W, esta solução foi preparada a partir da diluição com água MILLI-Q de uma solução estoque de Pd de 10 g.L<sup>-1</sup> e de uma solução estoque de W de 1 g.L<sup>-1</sup>, sendo assim, ao final das 10 injeções o forno 1 estava revestido com 125 µg de Pd e 125 µg de W. O mesmo procedimento foi realizado nos fornos 2 e 3, no entanto, a concentração da solução utilizada para o revestimento foi de 0,035% de Pd e de W e 0,075% de Pd e de W, respectivamente, originando 2 fornos revestidos com 175 µg de Pd e 175 µg de W e outro com 250 µg de Pd e 250 µg de W.

Tabela 1 – Programa de tratamento de plataforma para a impregnação dos fornos de grafite com os modificadores permanentes.

Passo	T (°C)	Rampa de aquecimento (°C/min)	Patamar (s)
1	120	5	25
2	150	15	10
3	1000	20	10
4	2000	1	1

Temperatura de injeção = 90° C

#### **4.4 Preparo dos padrões organometálicos de $1,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ para o estudo de Zn e $15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ para o estudo de Pb**

Para o estudo de determinação de chumbo foi utilizado um padrão organometálico de  $15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Este padrão foi preparado a partir de um padrão estoque organometálico multielementar de  $500 \text{mg.kg}^{-1}$ . Este padrão estoque inicialmente foi diluído 500 vezes em xileno ACS 99%, o qual foi percolado em bauxita para retenção de quaisquer interferente, gerando uma solução padrão intermediária de  $1 \text{mg.kg}^{-1}$  e, em seguida, essa solução intermediária foi diluída também em xileno ACS 99% percolado em bauxita, originando uma solução de  $15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

Já para o estudo de determinação de zinco foi utilizado um padrão organometálico de  $1,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Este padrão foi preparado a partir do mesmo padrão estoque organometálico multielementar de  $500 \text{mg.kg}^{-1}$ , o qual foi novamente diluído 500 vezes com xileno ACS 99% percolado em bauxita, gerando uma solução padrão intermediária de  $1 \text{mg.kg}^{-1}$  e, em seguida, essa solução intermediária foi diluída também em xileno ACS 99% percolado em bauxita, originando uma solução de  $1,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

#### **4.5 Preparo do padrão Organometálico de $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$ para construção da curva de calibração pra determinação de Pb**

Um padrão estoque organometálico multielementar de  $500 \text{mg.kg}^{-1}$  foi diluído 500 vezes em xileno ACS 99% percolado em bauxita, originando uma solução padrão intermediária uma solução padrão intermediária de  $1 \text{mg.kg}^{-1}$ . Esta solução intermediária foi diluída 40 vezes em xileno ACS 99% percolado em bauxita, originando uma solução de  $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

#### **4.6 Preparo do padrão Organometálico de $2,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ para construção da curva de calibração pra determinação de Zn**

Um padrão estoque organometálico multielementar de  $500 \text{mg.kg}^{-1}$  foi diluído 500 vezes em xileno ACS 99% percolado em bauxita, originando uma solução padrão intermediária uma solução padrão intermediária de  $1 \text{mg.kg}^{-1}$ . Esta solução intermediária foi

diluída 400 vezes em xileno ACS 99% percolado em bauxita, originando uma solução de 2,5  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .

#### 4.7 Planejamento Fatorial para determinação de Zinco

Com base nas condições determinadas no *cookbook* para o programa de pirólise, atomização e massa de modificador permanente recomendada para a determinação de zinco em matriz orgânica (tabela 3), foi empregado o planejamento fatorial completo  $2^3$  como modelo de otimização multivariada para verificar os principais efeitos do sistema. As variáveis estudadas para a determinação de zinco foram: a temperatura de pirólise, a temperatura de atomização e a massa de modificador, resultando na seguinte matriz de experimento (tabela 2):

Tabela 2 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Zn:

Experimento	Tpirolise (° C)	Tatomização (° C)	m. modificador ( $\mu\text{g}$ )
1	500(-)	1600(-)	250(-)
2	900(+)	1600(-)	250(-)
3	500(-)	2000(+)	250(-)
4	900(+)	2000(+)	250(-)
Ponto central I	700	1800	350
Ponto central II	700	1800	350
Ponto central III	700	1800	350
5	500(-)	1600(-)	500(+)
6	900(+)	1600(-)	500(+)
7	500(-)	2000(+)	500(+)
8	900(+)	2000(+)	500(+)

Os experimentos acima foram realizados em quintuplicatas, nas quais foi injetado 20  $\mu\text{L}$  do padrão de 1,5  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , e em ordem aleatória para se evitar erros sistemáticos, pois um erro que afeta a primeira medida certamente irá, de forma sistemática, afetar a seguinte. Como o interesse desse estudo era apenas descobrir em que condições o equipamento possuía maior exatidão e maior precisão dos resultados não foi necessário a construção de uma curva de calibração, já que estes dados podiam ser obtidos pela massa característica (massa de analito que apresenta uma absorvância integrada de 0,0044 A por segundo) e pelo desvio padrão relativo das replicatas de cada experimento (%RSD), respectivamente.

Tabela 3 – Programa de pirólise e atomização recomendado pelo *cookbook* do equipamento para determinação de Zn:

Passo	T (°C)	Rampa de aquecimento (°C/min)	Patamar (s)
Secagem 1	140	1	40
Secagem 2	180	15	40
Pirólise	700	10	20
Atomização	1800	0	2
Limpeza	2200	1	5

Temperatura de Injeção = 90° C

#### 4.8 Planejamento Fatorial para determinação de Chumbo

Com base nas condições determinadas no *cookbook* para o programa de pirólise, atomização e massa de modificador permanente recomendada para a determinação de chumbo em matriz orgânica (tabela 5), foi empregado o planejamento fatorial completo  $2^3$  como modelo de otimização multivariada para verificar os principais efeitos do sistema. As variáveis estudadas para a determinação de chumbo também foram: a temperatura de pirólise, a temperatura de atomização e a massa de modificador, resultando na seguinte matriz de experimento (tabela 4):

Tabela 4 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Pb:

Experimento	Tpirolise (° C)	Tatomização (° C)	m. modificador ( µg )
1	650(-)	1400(-)	250(-)
2	1000(+)	1400(-)	250(-)
3	650(-)	1800(+)	250(-)
4	1000(+)	1800(+)	250(-)
Ponto central I	850	1600	350
Ponto central II	850	1600	350
Ponto central III	850	1600	350
5	650(-)	1400(-)	500(+)
6	1000(+)	1400(-)	500(+)
7	650(-)	1800(+)	500(+)
8	1000(+)	1800(+)	500(+)

Os experimentos acima foram realizados em quintuplicatas, nas quais foi injetado 20 uL do padrão de 15 µg.kg<sup>-1</sup>, e em ordem aleatória para se evitar erros sistemáticos. Como o



interesse desse estudo era apenas descobrir em que condições o equipamento possuía maior exatidão e maior precisão dos resultados não foi necessário a construção de uma curva de calibração, já que estes dados podiam ser obtidos pela massa característica (massa de analito que apresenta uma absorvância integrada de 0,0044 A por segundo) e pelo desvio padrão relativo das replicatas de cada experimento (%RSD), respectivamente.

Tabela 5 – Programa de pirólise e atomização recomendado pelo *cookbook* do equipamento para determinação de Pb:

<b>Passo</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Rampa de aquecimento (°C/min)</b>	<b>Patamar (s)</b>
Secagem 1	140	1	40
Secagem 2	180	15	40
Pirólise	850	10	20
Atomização	1600	0	2
Limpeza	2200	1	5

Temperatura de Injeção = 90° C

Massa de modificador: 175 µg de Pd + 175 µg de W

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Experimentos dos Planejamentos Fatoriais para determinação de Pb e Zn.

Para a determinação de Pb foram realizados 11 experimentos (8 experimentos previsto pelo planejamento fatorial + 3 experimentos do ponto central) e para Zn, 10 experimentos (8 experimentos previsto pelo planejamento fatorial + 2 experimentos do ponto central). Nestes experimentos foram obtidos os resultados da média da magnitude do sinal de resposta, massa característica e do desvio padrão relativo (%RSD) das 5 replicatas para cada experimento para Pb (tabela 6) e para Zn (tabela 7):

Tabela 6 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Pb com as respostas para % RSD, massa característica e magnitude do sinal:

Exp.	Tpirolise (°C)	Tatomização (°C)	m. modificador ( µg )	% RSD	mcaract. (pg/0,0044 A-s)	Mag. Sinal (A)
1	650	1400	250	3,66	31,4	0,0421
2	1000	1400	250	9,54	185,3	0,0071
3	650	1800	250	2,57	35,4	0,0373
4	1000	1800	250	2,81	183,3	0,0072
Ponto central I	850	1600	350	1,2	82,5	0,016
Ponto central II	850	1600	350	10,23	89,8	0,0147
Ponto central III	850	1600	350	9,78	71,4	0,0185
5	650	1400	500	2,3	27,9	0,0473
6	1000	1400	500	2,79	63,5	0,0208
7	650	1800	500	1,21	31,4	0,042
8	1000	1800	500	9,78	183,3	0,0072

Tabela 7 – Matriz de experimento do planejamento fatorial para determinação de Zn com as respostas para % RSD, massa característica e magnitude do sinal:

Exp.	Tpirolise (°C)	Tatomização (°C)	m. modificador (µg)	% RSD	mcaract. (pg/0,0044 A-s)	Mag. Sinal (A)
1	500	1600	250	3,98	2,9	0,0462
2	900	1600	250	16,96	22,1	0,0597
3	500	2000	250	16,87	3,4	0,0385
4	900	2000	250	29,74	22	0,0060
Ponto central I	700	1800	350	6,52	3,6	0,0363
Ponto central II	700	1800	350	3,15	3,3	0,0405
5	500	1600	500	4,4	2,5	0,0537
6	900	1600	500	48,99	21,9	0,6030
7	500	2000	500	18,5	8,2	0,0161
8	900	2000	500	51,62	21,5	0,6140

A massa característica ( $m_0$ ) pode ser calculada pela equação 1, com base nos valores de absorvância média de cada experimento, volume de injeção e concentração do padrão utilizado.

Equação 1: Massa característica ( $m_0$ )

$$m_0 = \frac{V \times c \times 0,0044}{abs},$$

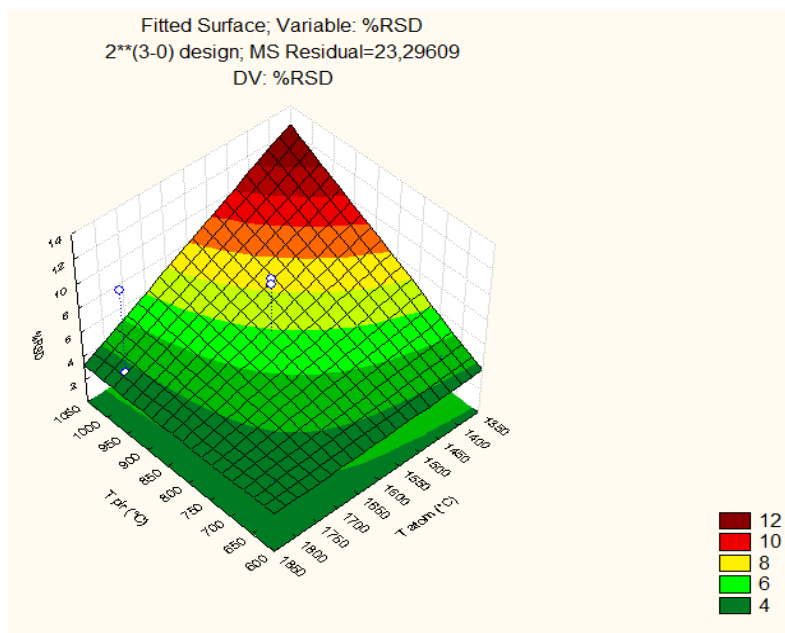
Onde  $V$  é o volume em µL da amostra,  $c$  é a concentração em µg.kg<sup>-1</sup> e  $abs$  é a magnitude média do sinal.

Para os experimentos de Pb foi injetado 20 uL de um padrão de 15 µg.kg<sup>-1</sup> e para os de Zn, foi injetado 20 uL de um padrão de 1,5 µg.kg<sup>-1</sup>. A massa característica esperada é fornecida pelo equipamento e é característica de cada analito. Para Chumbo, utilizando um volume de injeção de 20 uL e um padrão de 15 µg.kg<sup>-1</sup>, esperasse uma massa característica de 30,0 pg/0,0044 A-s. Para Zinco, utilizando um volume de injeção de 20 uL e um padrão de 1,5 µg.kg<sup>-1</sup>, esperasse uma massa característica de 1,0 pg/0,0044 A-s.

As respostas de % RSD e massa característica foram tratadas através do software Statistica 7.1 (STATSOFT, 2005), onde foram construídas as superfícies de respostas e os efeitos de cada variável foram determinados para cada analito.

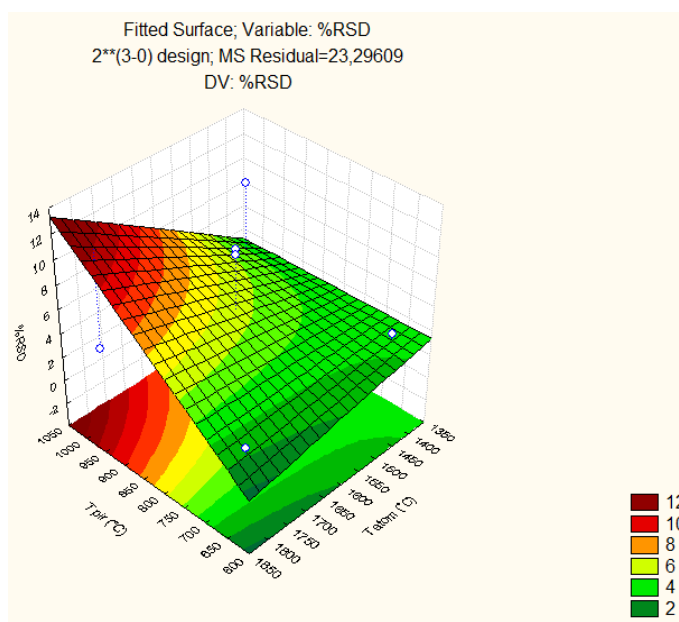
A superfície de resposta de o %RSD dos experimentos de Pb utilizando massa de modificador igual a 250  $\mu\text{g}$  (125 g de Pd + 125  $\mu\text{g}$  de W) mostrou que em altas temperaturas de pirólise e de atomização ocorre perda de precisão (%RSD) (figura 1), o que é esperado já que há a perda do analito. No entanto, esta superfície de resposta é incoerente ao mostrar que, mesmo com o aumento expressivo da temperatura de pirólise, não há perda de precisão, o que é incorreto afirmar, já que em altíssimas temperaturas de pirólise há grande chance de ocorrer perda do analito mesmo utilizando modificadores de matriz permanentes, os quais se tornam ineficientes nestas condições bruscas.

Figura 1 – Superfície de resposta dos experimentos de Pb para o % RSD – 250  $\mu\text{g}$  de modificador



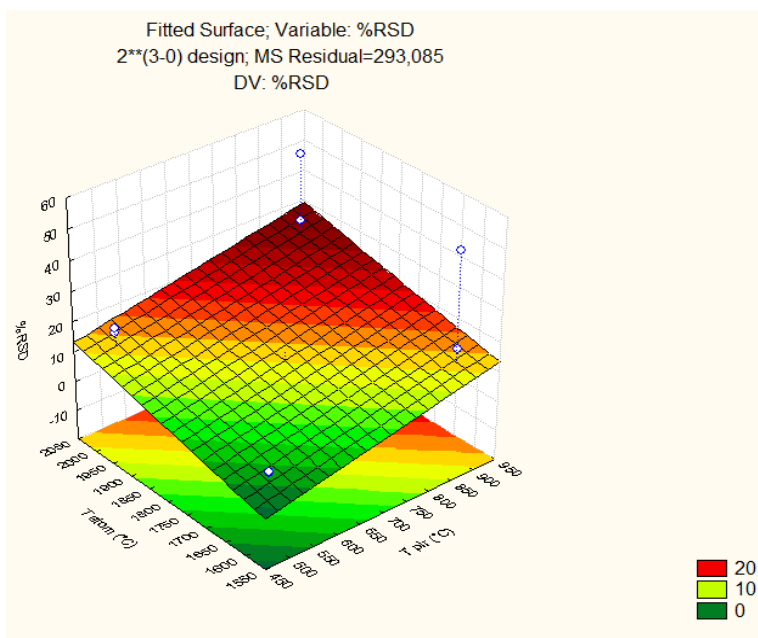
Já a superfície de resposta de o %RSD dos experimentos de Pb utilizando massa de modificador igual a 500  $\mu\text{g}$  (325 g de Pd + 325  $\mu\text{g}$  de W) (figura 2) mostrou que com o aumento da temperatura de pirólise ocorre perda de precisão, o que é coerente, pelos motivos citados acima.

Figura 2 – Superfície de resposta dos experimentos de Pb para o % RSD – 500 µg de modificador



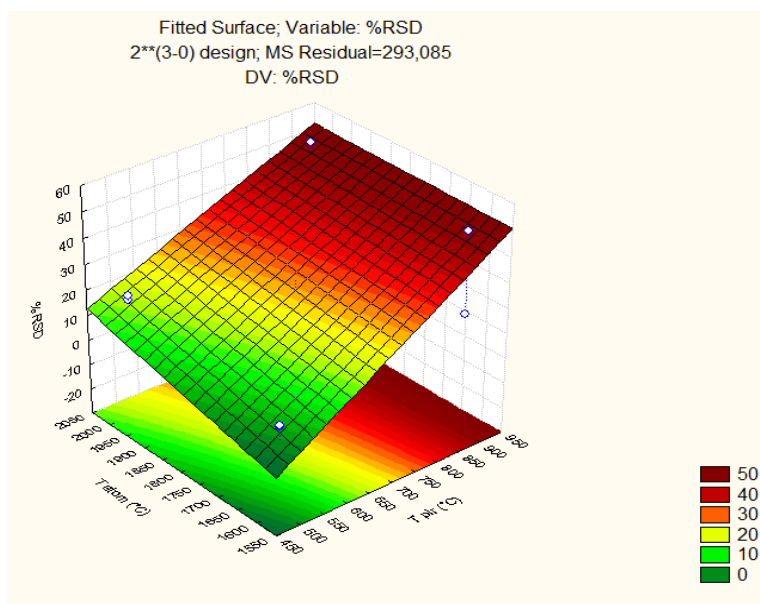
As superfícies de resposta para o %RSD dos experimentos de Zn, mostram que quando uma massa de modificador igual a 250 µg (125 g de Pd + 125 µg de W) é utilizada ocorre perda de precisão em altíssimas temperaturas de pirólise e de atomização (figura 3), o que é esperado nestas condições drásticas.

Figura 3 – Superfície de resposta dos experimentos de Zn para o % RSD – 250 µg de modificador



Já quando uma massa de modificador igual a 500 µg (325 g de Pd + 325 µg de W) é utilizada ocorre perda de precisão em altíssimas temperaturas de pirólise, o que também é esperado.

Figura 4 – Superfície de resposta dos experimentos de Zn para o % RSD – 500 µg de modificador



Em seguida, foi possível calcular os efeitos de cada variável no % RSD para Pb (tabela 8) e para Zn (tabela 9) utilizando o *software*. Os efeitos para %RSD fornecidos pelo *software* são determinados pelo polinômio de primeira ordem do modelo e já possuem o efeito do ponto central embutido.

Tabela 8 – Tabela de efeitos gerados pelo *software* para % RSD - Pb

Factor	Effect Estimates; Var.:%RSD; R-sqr=.64301; Adj:0, (Spreadsheet20) 2**(3-0) design; MS Residual=23,29609 DV: %RSD									
	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	5,408394	1,527081	3,541655	0,071302	-1,1621	11,97889	5,408394	1,527081	-1,16211	11,97889
(1)T pir (°C)	4,102398	3,405979	1,204470	0,351606	-10,5523	18,75714	2,051199	1,702990	-5,27617	9,37857
(2)T atom (°C)	-0,480000	3,412923	-0,140642	0,901039	-15,1646	14,20462	-0,240000	1,706462	-7,58231	7,10231
(3)m mod (°C)	-0,625000	3,412923	-0,183127	0,871581	-15,3096	14,05962	-0,312500	1,706462	-7,65481	7,02981
1 by 2	0,610000	3,412923	0,178732	0,874615	-14,0746	15,29462	0,305000	1,706462	-7,03731	7,64731
1 by 3	0,735000	3,412923	0,215358	0,849454	-13,9496	15,41962	0,367500	1,706462	-6,97481	7,70981
2 by 3	3,430000	3,412923	1,005004	0,420729	-11,2546	18,11462	1,715000	1,706462	-5,62731	9,05731
1*2*3	3,430000	3,412923	1,005004	0,420729	-11,2546	18,11462	1,715000	1,706462	-5,62731	9,05731

Tabela 9 – Tabela de efeitos gerados pelo *software* para % RSD - Zn

Factor	Effect Estimates; Var.:%RSD; R-sqr=,79939; Adj:,09727 (Spreadsheet1) 2**(3-0) design; MS Residual=293,085 DV: %RSD									
	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	20,07300	5,41373	3,707793	0,065657	-3,2204	43,36641	20,07300	5,413733	-3,2204	43,36641
(1)T pir (°C)	25,89000	12,10547	2,138702	0,165870	-26,1957	77,97565	12,94500	6,052737	-13,0978	38,98783
(2)T atom (°C)	10,60000	12,10547	0,875637	0,473571	-41,4857	62,68565	5,30000	6,052737	-20,7428	31,34283
(3)m mod (ug)	13,99000	12,10547	1,155675	0,367224	-38,0957	66,07565	6,99500	6,052737	-19,0478	33,03783
1 by 2	-2,89500	12,10547	-0,239148	0,833264	-54,9807	49,19065	-1,44750	6,052737	-27,4903	24,59533
1 by 3	12,96500	12,10547	1,071003	0,396275	-39,1207	65,05065	6,48250	6,052737	-19,5603	32,52533
2 by 3	-2,23500	12,10547	-0,184627	0,870547	-54,3207	49,85065	-1,11750	6,052737	-27,1603	24,92533
1*2*3	-2,84000	12,10547	-0,234605	0,836346	-54,9257	49,24565	-1,42000	6,052737	-27,4628	24,62283

Sendo assim foi possível verificar que a variável com maior impacto sobre os resultados, tanto os de Pb quanto os de Zn, é a temperatura de pirólise, que possui o efeito mais significativo se comparado a interação de terceira ordem (1\*2\*3), pois, em teoria, essa interação não existe, sendo assim, ela representa um erro do modelo e por isso tudo que for muito maior ou muito menor do que essa interação tem relevância para o sistema.

Foi verificado que os efeitos fornecidos pelo *software* são diferentes dos efeitos calculados pelo método matemático convencional para Pb (tabela 10) e para Zn (tabela 11), esse fato pode ser justificado pelo fato do *software* fornecer os efeitos com base nos valores previstos pelo modelo gerado a partir dos experimentos realizados (polinômio de primeira ordem) (equação 2), não pelos valores observados e por considerar os efeitos do ponto central.

Equação 2 – Polinômio de primeira ordem gerado pelo modelo

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + e$$

Onde o coeficiente  $b_0$  é o valor populacional da média de todas as respostas obtidas,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  são os coeficientes relacionados com as variáveis  $x_1$ (temperatura de pirólise),  $x_2$ (temperatura de atomização) e  $x_3$  (massa de modificador), respectivamente, e  $e$  é o erro aleatório associado ao modelo e,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  são os coeficientes para as interações  $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_2x_3$  e  $b_{123}$  é o coeficiente para a interação  $x_1x_2x_3$ .

Tabela 10 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para % RSD - Pb

Exp.	B0	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123	% RSD
1	+	-	-	-	+	+	+	-	3,66
2	+	+	-	-	-	-	+	+	9,54
3	+	-	+	-	-	+	-	+	2,57
4	+	+	+	-	+	-	-	-	2,81
5	+	-	-	+	+	-	-	+	2,3
6	+	+	-	+	-	+	-	-	2,79
7	+	-	+	+	-	-	+	-	1,21
8	+	+	+	+	+	+	+	+	9,78
<b>Efeitos para %RSD</b>	<b>4,3325</b>	<b>3,795</b>	<b>-0,48</b>	<b>-0,625</b>	<b>0,61</b>	<b>0,735</b>	<b>3,43</b>	<b>3,43</b>	

Tabela 11 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para % RSD – Zn

Exp.	B0	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123	% RSD
1	+	-	-	-	+	+	+	-	3,98
2	+	+	-	-	-	-	+	+	16,96
3	+	-	+	-	-	+	-	+	16,87
4	+	+	+	-	+	-	-	-	29,74
5	+	-	-	+	+	-	-	+	4,4
6	+	+	-	+	-	+	-	-	48,99
7	+	-	+	+	-	-	+	-	18,5
8	+	+	+	+	+	+	+	+	51,62
<b>Efeitos para %RSD</b>	<b>23,8825</b>	<b>25,89</b>	<b>10,6</b>	<b>13,99</b>	<b>-2,895</b>	<b>12,965</b>	<b>-2,235</b>	<b>-2,84</b>	

No entanto, é possível verificar que em ambos os casos, tanto pra Zn quanto pra Pb, a temperatura de pirólise é a variável que possui o efeito mais significativo, sendo assim, pode-se afirmar que o modelo proposto pelo *software* é coerente, apesar de os resultados serem ligeiramente diferentes.

O diagrama de Pareto para Pb (Figura 5) e pra Zn (Figura 6) corroboram que a temperatura de pirólise apresenta efeito significativo na precisão dos dois sistemas.



Figura 5- Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Pb para %RSD:

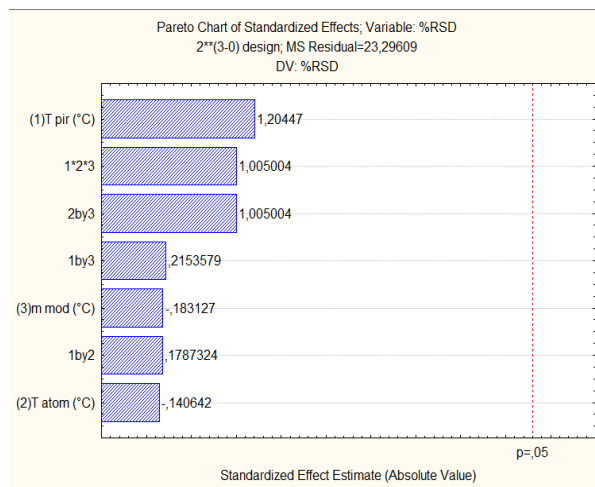
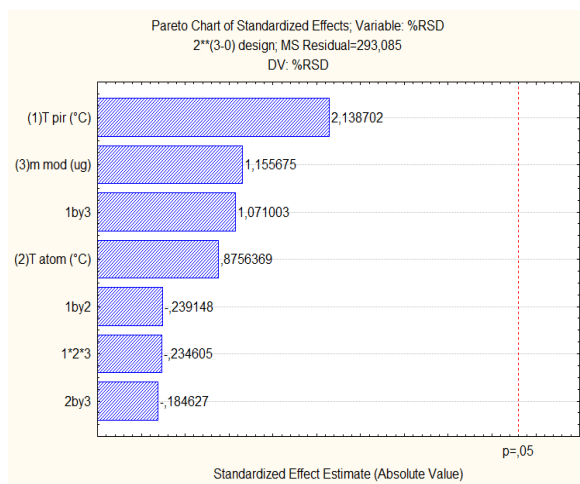


Figura 6- Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Zn para %RSD:



Em seguida, as superfícies de resposta da massa característica para os experimentos de Pb e Zn foram construídas.

A superfície de resposta da massa característica para Pb quando uma massa de 250 µg de modificador de matriz é utilizada mostrou que há a perda de sensibilidade (aumento na massa característica) em altíssimas temperaturas de pirólise (figura 4), o que é coerente, já que em altas temperaturas de pirólise há a perda do analito, apesar do uso de modificadores de matriz permanentes, no entanto, quando uma massa total de modificador igual a 500 µg é utilizada, a superfície de resposta é incoerente, pois esta mostra que não haverá perda de

sensibilidade em altíssimas temperaturas de pirólise, o mesmo aconteceu na superfície de resposta do o % RSD para Pb – 250 µg de modificador.

Figura 7- Superfície de resposta da massa característica para Pb – 250 µg de modificador.

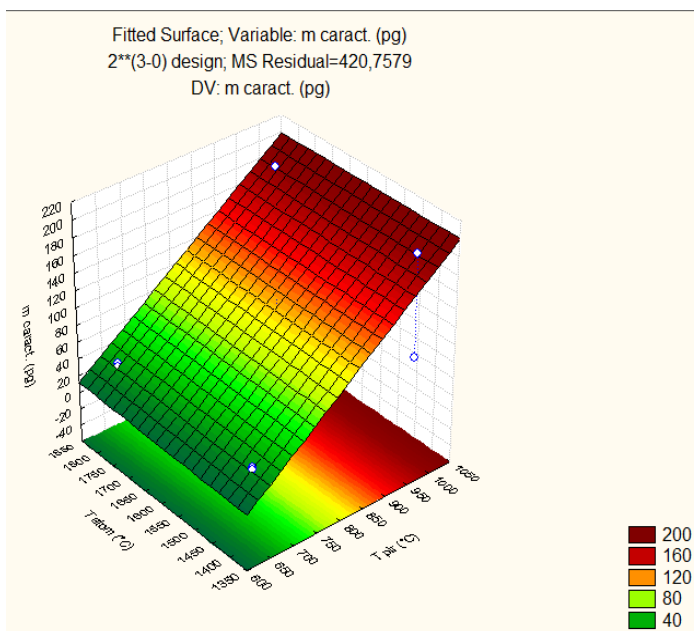
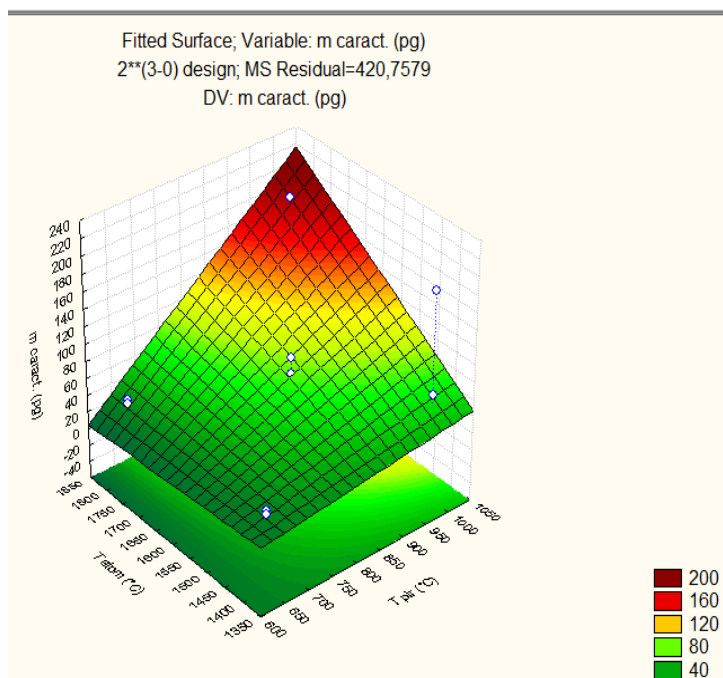


Figura 8 – Superfície de resposta da massa característica para Pb – 500 µg de modificador



Já as superfícies de respostas da massa característica para Zn, tanto para 250 µg (figura 9) quanto para 500 µg (figura 10), mostram que em altíssimas temperaturas de pirólise haverá perda do analito e, conseqüentemente, haverá perda da sensibilidade do método, o que é esperado.

Figura 9 – Superfície de resposta da massa característica para Zn – 250 µg de modificador

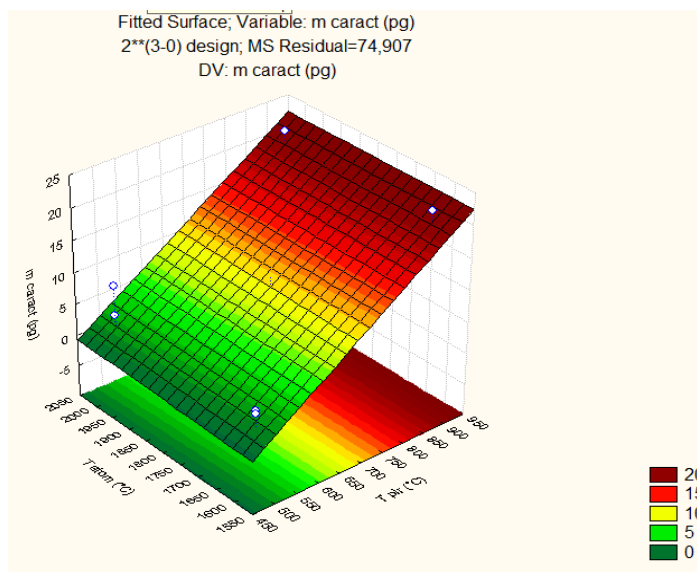
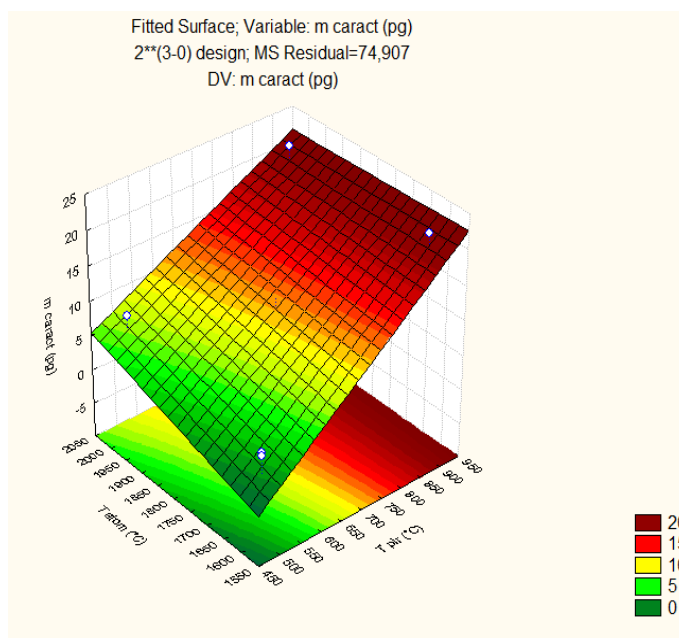


Figura 10 – Superfície de resposta da massa característica para Zn – 500 µg de modificador



Em seguida, foi possível calcular os efeitos de cada variável no sistema para determinação de Pb (tabela 12) e no sistema de determinação de Zn (tabela 13) utilizando o

*software*. Os efeitos para massa característica fornecidos pelo *software* também são determinados pelo polinômio de primeira ordem do modelo e já possuem o efeito do ponto central embutido.

Tabela 12 – Tabela de efeitos das variáveis e de suas interações para massa característica - Pb

Effect Estimates; Var.:m caract. (pg); R-sqr=.97941; Adj.:.90734 (Spreadsheet20) 2**(3-0) design; MS Residual=420,7579 DV: m caract. (pg)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	88,3463	6,48988	13,61294	0,005353	60,4226	116,2700	88,3463	6,489881	60,4226	116,2700
(1)T pir (°C)	120,6561	14,47494	8,33552	0,014089	58,3755	182,9367	60,3280	7,237468	29,1877	91,4684
(2)T atom (°C)	31,8250	14,50445	2,19415	0,159464	-30,5826	94,2326	15,9125	7,252223	-15,2913	47,1163
(3)m mod (°C)	-31,8250	14,50445	-2,19415	0,159464	-94,2326	30,5826	-15,9125	7,252223	-47,1163	15,2913
1 by 2	28,0750	14,50445	1,93561	0,192555	-34,3326	90,4826	14,0375	7,252223	-17,1663	45,2413
1 by 3	-28,0750	14,50445	-1,93561	0,192555	-90,4826	34,3326	-14,0375	7,252223	-45,2413	17,1663
2 by 3	29,8250	14,50445	2,05627	0,176057	-32,5826	92,2326	14,9125	7,252223	-16,2913	46,1163
1*2*3	30,0750	14,50445	2,07350	0,173858	-32,3326	92,4826	15,0375	7,252223	-16,1663	46,2413

Tabela 13 – Tabela de efeitos das variáveis e de suas interações para massa característica – Zn

Effect Estimates; Var.:m caract (pg); R-sqr=.813; Adj.:.1585 (Spreadsheet1) 2**(3-0) design; MS Residual=74,907 DV: m caract (pg)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	11,19000	2,736914	4,088546	0,054939	-0,5860	22,96599	11,19000	2,736914	-0,5860	22,96599
(1)T pir (°C)	17,75000	6,119926	2,900362	0,101159	-8,5819	44,08192	8,87500	3,059963	-4,2910	22,04096
(2)T atom (°C)	1,55000	6,119926	0,253271	0,823715	-24,7819	27,88192	0,77500	3,059963	-12,3910	13,94096
(3)m mod (ug)	1,10000	6,119926	0,179741	0,873918	-25,2319	27,43192	0,55000	3,059963	-12,6160	13,71596
1 by 2	-1,55000	6,119926	-0,253271	0,823715	-27,8819	24,78192	-0,77500	3,059963	-13,9410	12,39096
1 by 3	-1,10000	6,119926	-0,179741	0,873918	-27,4319	25,23192	-0,55000	3,059963	-13,7160	12,61596
2 by 3	1,30000	6,119926	0,212421	0,851462	-25,0319	27,63192	0,65000	3,059963	-12,5160	13,81596
1*2*3	-1,30000	6,119926	-0,212421	0,851462	-27,6319	25,03192	-0,65000	3,059963	-13,8160	12,51596

Analisando os efeitos acima, tanto para Zn quanto para Pb, foi possível verificar que para ambos os sistemas, a temperatura de pirólise é a variável de maior influência na sensibilidade, já que possui a maior magnitude se comparada a interação de terceira ordem.

Foi verificado que os efeitos fornecidos pelo *software* para massa característica, também são diferentes dos efeitos calculados pelo método matemático convencional tanto pra Pb (tabela 14) quanto pra Zn (tabela 15) e os motivos são os mesmos mencionados no caso do % RSD.

Tabela 14 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para massa característica - Pb

Exp.	B0	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123	mcaract. (pg/0,0044 A-s)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	31,4
2	+	+	-	-	-	-	+	+	185,3
3	+	-	+	-	-	+	-	+	35,4
4	+	+	+	-	+	-	-	-	183,3
5	+	-	-	+	+	-	-	+	27,9
6	+	+	-	+	-	+	-	-	63,5
7	+	-	+	+	-	-	+	-	31,4
8	+	+	+	+	+	+	+	+	183,3
<b>Efeitos para massa car.</b>	<b>92,663</b>	<b>122</b>	<b>31,28</b>	<b>-32,43</b>	<b>27,475</b>	<b>-28,63</b>	<b>30,23</b>	<b>30,525</b>	

Tabela 15 – Tabela de efeitos calculados pelo modelo matemático para massa característica – Zn

Exp.	B0	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123	mcaract. (pg/0,0044 A-s)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	2,9
2	+	+	-	-	-	-	+	+	22,1
3	+	-	+	-	-	+	-	+	3,4
4	+	+	+	-	+	-	-	-	22,0
5	+	-	-	+	+	-	-	+	2,5
6	+	+	-	+	-	+	-	-	21,9
7	+	-	+	+	-	-	+	-	8,2
8	+	+	+	+	+	+	+	+	21,5
<b>Efeitos para massa car.</b>	<b>13,0625</b>	<b>17,625</b>	<b>1,425</b>	<b>0,925</b>	<b>-1,675</b>	<b>-1,275</b>	<b>1,225</b>	<b>-1,375</b>	

No entanto, é possível verificar que em ambos os casos a temperatura de pirólise é a variável que possui o efeito mais significativo, sendo assim, pode-se afirmar que o modelo proposto pelo *software* pra massa característica também é coerente, apesar de os resultados serem ligeiramente diferentes.

O diagrama de Pareto para Pb (Figura 11) e pra Zn (Figura 12) corroboram que a temperatura de pirólise apresenta efeito significativo na sensibilidade dos dois sistemas.

Figura 11 - Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Pb para massa característica:

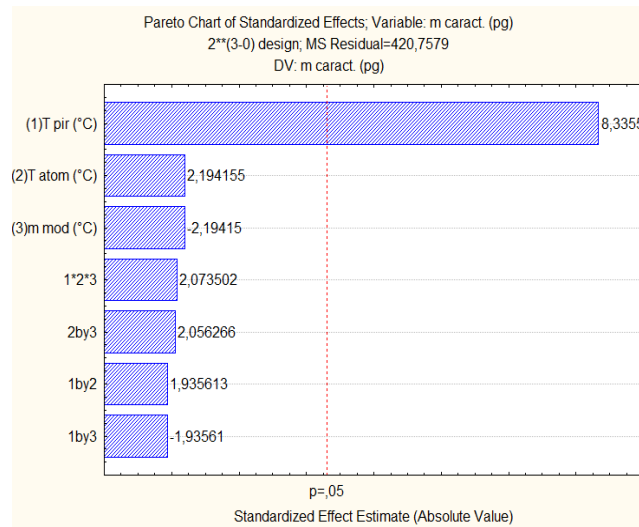
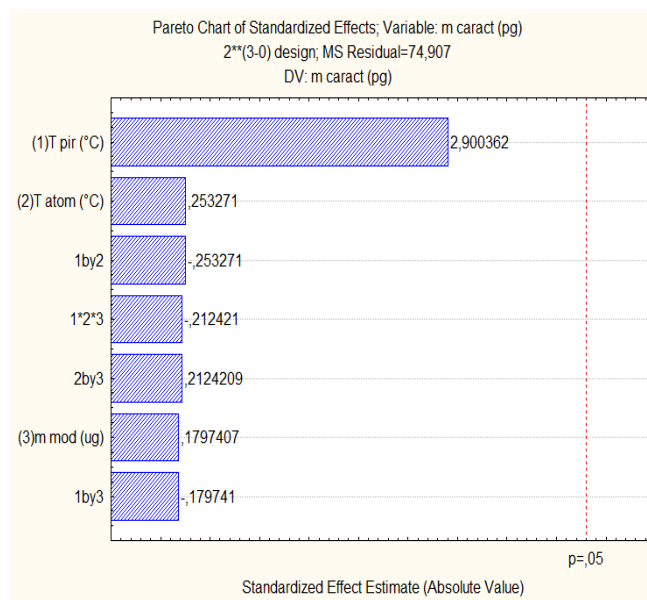


Figura 12 - Diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial para Zn para massa característica:



## 5.2 Figuras de mérito para Pb

Interpretando os gráficos e as tabelas acima obtidos pra Pb, foi possível determinar em quais condições haveria uma maior precisão e exatidão, simultaneamente, do sistema. Essas condições seriam a temperatura de pirólise igual a 650°C, a temperatura de atomização igual a 1400°C e a massa de modificador utilizada de 250 µg. Aplicando essas condições, uma curva de calibração de 5 a 25 µg /kg foi construída pelo equipamento a partir da diluição do padrão de 25 µg /kg em xileno ACS 99% percolado em bauxita e utilizando xileno ACS 99% percolado como branco. Para a curva de calibração foram realizadas 5 replicatas de cada ponto: 5, 10, 15, 20 e 25 µg /kg e um padrão de recuperação de 15 µg/kg foi testado nesta curva para verificar a sua recuperação, como não existe material de referência certificado para essa matriz foi necessário preparar este padrão a partir de um padrão com lote diferente. Em seguida, foi possível obter as seguintes figuras de mérito (tabela 16):

Tabela 16 – Figuras de mérito do método de determinação de Pb

Figuras de mérito do método - Pb	
Linearidade - R - 5 a 25 µg /kg	0,9989
Sensibilidade (slope) ( µg /kg) <sup>-1</sup>	0,0102
Repetitividade (%RSD) (média)	1,25
Limite de detecção ( µg /kg)	0,31
Limite de quantificação ( µg /kg)	1,03
Recuperação (spike 15 µg /kg)	107%

Inicialmente, foi definido que os critérios de aceitação para a curva de calibração seriam:

- Linearidade maior do que 0,995;
- Repetitividade (média entre os % RSD de cada ponto) menor do que 15%;
- Recuperação entre 85 e 115%.

Sendo assim, a curva de calibração construída nestas condições foi aceitável uma vez que esta teve linearidade maior do que 0,995, a recuperação do padrão de 15 µg /Kg foi de 16,07 µg /kg (107%), o que também é um resultado aceitável.

### 5.3 Figuras de mérito para Zn

Interpretando os gráficos e as tabelas acima obtidos para Zn, foi possível determinar em quais condições haveria uma maior precisão e exatidão, simultaneamente, do sistema. Essas condições seriam a temperatura de pirólise igual a 500°C, a temperatura de atomização igual a 1600°C e a massa de modificador utilizada de 250 µg . Aplicando essas condições, uma curva de calibração de 0,5 a 2,5 µg /kg foi construída pelo equipamento a partir da diluição do padrão de 2,5 µg /kg em xileno ACS 99% percolado em bauxita e utilizando xileno ACS 99% percolado como branco. Para a curva de calibração foram realizadas 5 replicatas de cada ponto: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 µg /kg e um padrão de recuperação de 1,5 µg /kg foi testado nesta curva para verificar a sua recuperação. Em seguida, foi possível obter as seguintes figuras de mérito (tabela 17):

Tabela 17 – Figuras de mérito do método de determinação de Zn

Figuras de mérito do método - Zn	
Linearidade - R - 0,5 a 2,5 µg /kg	0,9993
Sensibilidade (slope) ( µg /kg) <sup>-1</sup>	0,0729
Repetitividade (%RSD) (média)	2,87
Limite de detecção ( µg /kg)	0,08
Limite de quantificação ( µg /kg)	0,27
Recuperação (spike 1,5 µg /kg)	96%

Os critérios de aceitação para a curva de calibração para determinação de Zn são os mesmos estabelecidos para Pb.

Sendo assim, a curva de calibração construída nestas condições foi aceitável uma vez que esta teve linearidade maior do que 0,995, a recuperação do padrão de 1,5 µg /kg foi de 1,44 µg /kg (96%), o que também é um resultado aceitável já que este valor se encontra dentro da faixa de aceitação estabelecida.



## 5.4 Teste das condições escolhidas em amostras de Nafta e QAV

Em seguida, utilizando as curvas de calibração obtidas para Pb e Zn, foram testadas 3 amostras de Nafta e 3 amostras de QAV. Os resultados se encontram na tabela 18.

Tabela 18 – Concentrações de Pb e Zn encontradas nas amostras de Nafta e QAV

	Pb ( $\mu\text{g /kg}$ )	%RSD	Zn ( $\mu\text{g /kg}$ )	%RSD
Nafta 1	16	7,0%	1,2	2,1%
Nafta 2	87	2,4%	42	0,5%
Nafta 3	< 1,0	>15%	4,2	7,0%
QAV 1	4,8	1,1%	< 0,3	>15%
QAV 2	< 1,0	9,6%	< 0,3	>15%
QAV 3	5,3	11,0%	2,9	9,4%
Nafta 1:Xileno (1:1)	18	2,0%	1,1	3,2%
QAV 1:Xileno (1:1)	4,3	6,6%	< 0,6	>15%
<i>Spike</i> 15 $\mu\text{g /kg}$ Nafta 2	101	0,7%	55	8,7%
<i>Spike</i> 1,5 $\mu\text{g /kg}$ QAV 2	1,6	5,3%	1,3	1,9%

Analisando os resultados da tabela 12, é possível verificar que os métodos para determinação de Pb e Zn são robustos, já que estes permitem que Pb e Zn sejam analisados tanto em QAV quanto em Nafta. Ao realizar os ensaios da Nafta 1:Xileno (1:1) e QAV 1:Xileno (1:1) foi verificado que o uso de xileno para diluição do padrão e das amostras não agrega efeitos físicos significativos às amostras já que o valor de Pb e Zn encontrados nas amostras diluídas em xileno são muito parecidos com os da amostra *in natura*.

Foi verificado também que a dopagem (*Spike*) da Nafta 2 e do QAV 2 deram resultados esperados, o que significa que a matriz utilizada não influencia na recuperação do padrão.

Os resultados que apresentam % RSD maior do que 15 se devem pelo fato do analito de interesse ter concentração menor do que o limite de quantificação do método.

Em algumas situações, as amostras analisadas recebe aditivos desconhecidos ao laboratório e que podem promover disparidade entre as replicatas desta amostra, é o caso do QAV 3, no entanto, mesmo assim o % RSD está dentro da faixa de aceitação.

## 6. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados acima, é possível concluir que a temperatura de pirólise é a variável que possui o maior efeito na sensibilidade e na precisão dos métodos de determinação de chumbo e zinco. O uso de altas temperaturas de pirólise diminui a sensibilidade e a precisão do sistema, além de diminuir a vida útil dos THGA fornos de grafites.

O uso de grandes massas de modificadores de matriz permanentes é prejudicial ao sistema, uma vez que os melhores resultados foram obtidos com pequenas massas de modificadores. O uso exagerado de modificadores de matriz pode aumentar o custo das análises destes analitos em derivados leves de petróleo, já que estes modificadores são padrões relativamente caros.

As metodologias desenvolvidas pra determinação de Zn e Pb podem ser utilizadas no cotidiano do laboratório, já que estas apresentaram resultados muito satisfatórios, não sendo necessário realizar experimentos de modelagem.

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMORIM, F.V.; Bof, C.; Franco, M.B.; Silva, J.B.B.; Nascentes, C.C. *Microchemical Journal*, **2006**;82:168–73.

ANDERSON, M., *Physics Today. American Institute of Physics*, EUA: **1997**. Volume 3, 24-26.

ERICKSON, B.E.; *Analytical Chemistry*. **2000**, 72, 543A-546A.

FROES, S. E. R.; Carvalhinho, C.; Windmöller, B. B. J.; *Revista Analítica*, **2006**, Junho-Julho, nº 3.

L'VOV, B. V.; *Spectrochim. Acta, Part B*. **1984**, 39, 149.

MORENO, R. G. M.; Oliveira, E.; Oliveira, V. P.; *Química Nova*, **2001**, vol. 24 nº 3, 404-407.

NEIVA, J., *Conheça o Petróleo*, 4 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, **1983**.

PAVAGEAU , M. P.; Morin, A.; Seby, F.: *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 2252-2263

PEREIRA-FILHO, E. R.; Poppi, R. J.; Arruda, M. A. Z. *Quím. Nova*, **2002**, vol.25(2), p.246-253.

PETROBRAS. Anexo I: Os Processos de Refinação do Petróleo. Resumo de apostilas da PETROBRAS, Rio de Janeiro, **2008**.

REYES, M. N. M.; Campos, R. C.; *Spectrochimica Acta Part B*. **2005**, 60,615– 624

SLAVIN, W; Manning, D.C.; Carnick, G.R., *Atomic Spectroscopy*. **1981**. Vol. 2, 137-145.

TSALEV, D. L.; Slaveykova, V. I.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1992**, vol. 7, 147-153.

TSALEV, D. L.; Slaveykova, V. I; Lamp µg anni, L.; *Spectrochimica Acta Part B*, **2000**, vol. 55, 473-490

WELZ, B.; *Spectrochim. Acta, Part B*. **1999**, 54, 2081.

